

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059757

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C08F290/00
C09D 4/00

(21)Application number : 06-220982

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1994

(72)Inventor : NAKAI NOBORU
KITAHATA MICHIHARU
KOJIMA DAISUKE
ITO SATORU

(54) RESIN COMPOSITION FOR AQUEOUS COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject resin composition excellent in adhesion to a base material, shelf life, water resistance, smoothness, etc., and useful as various kinds of coating materials, etc., by introducing a polymerizable unsaturated group into a specified modified chlorinated polyolefin and polymerizing a specified monomer composition therewith.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by reacting (B) an OH- containing polymerizable unsaturate monomer such as a (meth)acrylic acid hydroxyalkyl ester with (A) a chlorinated polyolefin modified with maleic anhydride or itaconic anhydride to introduce the polymerizable unsaturated group into the component (A) and polymerizing (C) a monomer composition containing a carboxyl group-containing unsaturated monomer such as a (meth)acrylic acid ester or a (meth)acrylamide with the unsaturated group thereof.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59757

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/00	MRN			
C 0 9 D 4/00	PDS			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220982

(22) 出願日 平成6年(1994)8月22日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 中井 昇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 北島 道治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 小嶋 大輔

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリオレフィン系基材などのプラスチック類との付着性にすぐれた水性樹脂組成物。

【構成】 無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンに水酸基含有重合性不飽和単量体を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物を重合せしめてなることを特徴とする水性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンに水酸基含有重合性不飽和単量体を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物を重合せしめてなることを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項 2】 無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンの無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸が、該ポリオレフィンと共重合されて

【請求項 3】 無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンの無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸が、該ポリオレフィンに付加されていることを特徴とする請求項 1 の水性塗料用樹脂組成物。

【請求項 4】 水酸基含有重合性不飽和単量体が、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルであることを特徴とする請求項 1 の水性塗料用樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 の水性塗料用樹脂組成物を中和し、水に分散もしくは溶解せしめてなる水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系基材などのプラスチック類との付着性にすぐれた水性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 ポリオレフィンへの塗装において、塩素化ポリオレフィン、アクリルグラフト塩素化ポリオレフィンおよび塩素化ポリオレフィンとアクリル樹脂との混合物を主成分とする塗料またはプライマーが使用されている。しかし、これらはいずれも有機溶剤に溶解または分散されているので、環境問題および人体への悪影響などから、水で希釈する水性化に転換することが望まれている。

【0003】 水性化方法として、乳化剤や保護コロイドの存在下で機械的に上記成分を水中に分散せしめることが行われているが、塗膜の密着性や耐水性などが低下する

【0004】 また、ポリオレフィンに過酸化物系重合開始剤によりアクリルモノマーをグラフト重合してなる水性塗料組成物が知られている（例えば特開平 2-284973 号、特開平 4-218548 号、特開平 5-163459 号）が、グラフト化は開始剤による塩素化ポリオレフィンからの水素引き抜きにより行われているため、グラフト化効率が悪く、しかもグラフト化しなかった塩素化ポリオレフィンとアクリル樹脂等とが分離し水分散液の安定性が悪く、また得られる塗膜中で相分離し

塗膜の平滑性が低下するという種々の問題点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の欠陥を解消し、ポリオレフィン系基材などとの付着性にすぐれ、水で希釈することができ、しかも貯蔵安定性、耐水性、平滑性などが改良された水性樹脂組成物について鋭意研究を重ねた結果、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンに水酸基含有重合性不飽和単量体を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物を重合せしめてなるグラフト重合体がグラフト化効率がすぐれ、しかも上記欠陥を解消できることを見出し本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明は、

① 無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンに水酸基含有重合性不飽和単量体を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物を重合せしめてなることを特徴とする水性樹脂組成物、および

② 上記①水性塗料用樹脂組成物を中和し、水に分散もしくは溶解せしめてなる水性塗料組成物、に関する。

【0007】 以下に本発明の上記①の水性樹脂組成物および②の水性塗料組成物について詳細に説明する。

【0008】 上記①の水性樹脂組成物は、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィン（以下、「変性塩素化ポリオレフィン（A）」という）に水酸基含有重合性不飽和単量体（B）を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物（C）を重合せしめてなることを特徴とする水性樹脂組成物に関する。

【0009】 変性塩素化ポリオレフィン（A）は、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性した塩素化ポリオレフィンである。

【0010】 塩素化前のポリオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテンなどの炭素数 2~10 の α -オレフィン類から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の重合体、およびこれらのオレフィン類と他の重合性ビニル単量体との共重合体などがあげられる。他の重合性ビニル単量体として、例えば酢酸ビニル、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどがあげられ、その含有率はオレフィン類との合計量に基づいて 20 重量%以下が適している。また、該ポリオレフィンの数平均分子量は約 10,000~1,000,000、特に 50,000~500,000 の範囲が好ましい。

【0011】 該ポリオレフィンの塩素化は塩素ガスの吹込みなどの通常の方法によって行われ、塩素化率は 5~50 重量%、特に 10~40 重量%が好ましい。塩素化

率が5重量%より少なくなると水分散性が低下し、一方50重量%より多くなるとポリオレフィン(被塗物)との付着性が十分でなくなるので好ましくない。

【0012】そして、該塩素化ポリオレフィンを無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸で変性する方法は、例えば(イ)ポリオレフィンの調製(重合)時にこれらを併存させて、オレフィン類と共重合させる、または

(ロ)塩素化ポリオレフィン(塩素化前でもよい)に水素引抜きなどによって付加せしめる、などがある。これらの変性法はそれ自体既知の方法によって行うことができる。無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸の変性量は目的に応じて任意に選択できるが、生成した変性塩素化ポリオレフィン(A)の固形分1kgあたり、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸の含有率が0.03~1モル、特に0.05~0.5モルの範囲内が適している。

【0013】かくして得られる変性塩素化ポリオレフィン(A)に重合性不飽和基を導入するために反応せしめる水酸基含有重合性不飽和単量体(B)は、1分子中に水酸基および重合性不飽和炭素炭素二重結合をそれぞれ1個以上、好ましくはそれぞれ1個有する化合物であって、具体的には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルエステルなどの(メタ)アクリル酸と炭素数2~10のグリコールとのモノエステル化物；これらの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとεカプロラクトンとの付加物、例えばプラクセルF A-1、プラクセルF A-2、プラクセルF A-3(これらはいずれもダイセル化学社製、商品名)；などがあげられる。

【0014】変性塩素化ポリオレフィン(A)と水酸基含有重合性不飽和単量体(B)との反応は主として該(A)成分中の酸無水基と該(B)成分中の水酸基との開環反応によって行われる。この反応は、該両成分をトリエチルアミンなどのアミン化合物またはジブチル錫ジラウレートなどの有機錫化合物などの触媒の存在下で、約100℃以下の温度で容易に行うことができる。この反応系における水酸基含有重合性不飽和単量体(B)の量は、変性塩素化ポリオレフィン(A)の固形分1kgあたり、0.05~5モル、特に0.2~2モルの範囲内が適している。0.05モル未満ではグラフト体の生成量が少なく、かつグラフト反応に関与しなかった遊離の変性塩素化ポリオレフィン(A)の含有量が多くなり、これが他の成分と分離することがあるので好ましくなく、また5モルより多くなるとゲル化もしくは高粘度になり、水分散性が低下するので好ましくない。

【0015】該(A)成分と該(B)成分との反応は有機溶剤中で行うことが適しており、かかる溶剤としては水酸基を有していないものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の

ケトル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が挙げられる。

【0016】次に、上記変性塩素化ポリオレフィン

(A)に水酸基含有重合性不飽和単量体(B)を反応させて導入した重合性不飽和基に、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体組成物(C)を重合(グラフト重合)せしめることによって、本発明が目的とする水性樹脂組成物が得られる。かくして得られるグラフト重合の構造は、変性塩素化ポリオレフィン(A)に、単量体(B)により導入した重合性不飽和基を介して単量体組成物(C)による重合体が結合しているものと推察している。

【0017】該単量体組成物(C)はカルボキシル基含有重合性不飽和単量体を主成分とし、必要に応じてその他の単量体を含んで構成されている。

【0018】カルボキシル基含有重合性不飽和単量体は1分子中にカルボキシル基および重合性不飽和炭素炭素二重結合をそれぞれ1個以上有する化合物であって、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの無水物などが例示できる。

【0019】また、その他の単量体としては、特に限定はないが、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；上記水酸基含有重合性不飽和単量体(B)；及び酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの単量体；が例示される。

【0020】上記(A)成分と(B)成分との反応によって導入した重合性不飽和基と単量体組成物(C)との重合反応は、例えばアゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(バレロニトリル)などの熱重合開始剤を使用し、100℃以下の温度で行うことができる。熱重合開始剤の使用量は単量体組成物(C)に対し、0.1~10重量%が適している。上記両成分の比率は目的に応じて容易に選べるが、(A)成分と(B)成分との反応生成物：単量体組成物(C)が重量比で5:95~90:10、特に30:70~70:30が好ましい。(A)成分と(B)成分との反応生成物の重量比が5%より少

なくなるとポリオレフィンとの付着性が十分でなく、また 90% より多くなると水分散安定性が低下するおそれがある。また、単量体組成物 (C) に含まれるカルボキシル基含有重合性不飽和単量体は (A) 成分と (B) 成分との反応生成物と単量体組成物 (C) との合計量を基準にして 3~30 重量%、特に 5~20 重量% が好ましい。3 重量% より少なくなると水中での分散安定性が低下し、一方 30 重量% より多くなると形成塗膜の耐水性が十分でないのが好ましくない。

【0021】(A) 成分と (B) 成分との反応生成物と単量体組成物 (C) との重合反応は有機溶剤中で行うことが好ましく、かかる溶剤としては特に制限はなく、上記溶剤の他、プロパノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶剤が挙げられる。

【0022】本発明の上記 (A)、(B) および (C) 成分を反応せしめてなる水性樹脂組成物は、数平均分子量 20,000~1,000,000、酸価 20~150 であることが好ましい。

【0023】かくして得られる水性樹脂組成物 (グラフト重合体) 中に含まれる有機溶剤を親水性有機溶剤に置換した後、塩基性化合物を添加しグラフト化合物のカルボキシル基を中和し、次いで水を添加し分散することにより本発明の水性塗料組成物が得られる。

【0024】上記親水性の有機溶剤としては、アセトン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロパノール、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル、ダイアセトンアルコール等が挙げられる。

【0025】また、塩基性化合物としては、アンモニアや沸点が 100℃ 以下であるトリメチルアミン、トリエチルアミン等が好適である。沸点が 100℃ 以上のアミンや無機塩基を用いた場合、乾燥により揮発せずに塗膜中に残存するため塗膜の耐水性が低下する。また、ポリオレフィン素材への付着性も低下する。塩基性化合物の量は、グラフト化合物中の酸基 1 モルに対して 0.1~1 モルが適切である。

【0026】本発明の水性塗料組成物は、上記中和せしめた樹脂組成物に水もしくは水と上記親水性溶剤の混合物を攪拌しながら添加することにより得られる。また、該組成物には必要に応じて塩素化ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂や顔料、タレ止め剤、はじき防止剤等通常の塗料で用いられている化合物を添加することも可能である。

【0027】かくして得られる本発明の水性塗料組成物は、貯蔵時の安定性が良好で耐水性が良好で、かつポリオレフィンとの付着性の良好なものである。用途として

は特に限定はされないが、強いて挙げれば自動車のバンパー等のプラスチック部品の下塗り剤及び塗料やチッピングプライマー、金属の腐食防止塗料等が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に本発明をより詳細に説明するために実施例及び比較例を用いて説明するが、本発明を制限するものではない。なお、以下において特に限定がない限り、部及び% は、重量部、重量% を示すものとする。

【0029】〔参考例 1〕重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液の合成 1

窒素置換した 4 つ口フラスコにスーパークロン SK-30 [商品名、無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液、重量平均分子量 79,000、固形分 30%、日本製紙工業 (株) 製] 1,000 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 34.8 部及びトリエチルアミン 0.3 部を入れ攪拌しながら 80℃ に昇温後、3 時間温度を保持した後冷却し、重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液 1 を得た。

【0030】〔参考例 2〕重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液の合成 2

上記参考例 1 のアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 34.8 部をプラクセル FM-3 (商品名、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン付加物、水酸基価 119、ダイセル化学製) 7.1 部に変更し同様にを行い、重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液 2 を得た。

【0031】〔実施例 1〕4 つ口フラスコにトルエン 500 部を入れ 80℃ まで昇温し、参考例 1 で得られた重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液 1 92.6 部及びアクリル酸 n-ブチル 200 部、メタクリル酸 i-ブチル 43.5 部、アクリル酸 6.5 部、アゾビス (バレロニトリル) 3.5 部の混合物をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、滴下終了後 1 時間温度を保持した。その後、アゾビス (バレロニトリル) 7 部とトルエン 70 部の混合物を 1 時間かけて滴下し、1 時間温度を保持した。その後ブチルセロソルブ 1,000 部を加え減圧下で 80℃ 以下の温度で溶剤を 1,200 部留去した後ブチルセロソルブを冷却し、グラフト化合物 1 を得た。得られたグラフト化合物 1 の加熱残分は 49.5% で、樹脂固形分の酸価は 50.3 であった。

【0032】上記グラフト化合物 1 1,000 部にトリエチルアミン 20 部を加え、攪拌下で脱イオン水 960 部を徐々に加えて固形分 25% の水分散液 1 を得た。この水分散液 1 の平均粒子径は 0.6 μm であり、分布はシャープであった。

【0033】〔実施例 2〕4 つ口フラスコにトルエン 500 部を入れ 80℃ まで昇温し、参考例 1 で得られた重合性不飽和基含有塩素化ポリオレフィン溶液 1 1,543 部及びメタクリル酸 n-ブチル 297 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 50 部、メタクリル酸 153

部、アゾビス（バレロニトリル）35部の混合物をそれぞれ3時間かけて滴下し、滴下終了後1時間温度を保持した。その後、アゾビス（バレロニトリル）5部とトルエン50部の混合物を1時間かけて滴下し、1時間温度を保持した。その後プロピレングリコールモノメチルエーテル1,500部を加え減圧下で80℃以下の温度で溶媒を1,600部留去した後冷却し、グラフト化合物2を得た。得られたグラフト化合物2の加熱残分は39.8%で、樹脂固形分の酸価は99.1であった。

【0034】上記グラフト化合物1 1,000部に29%アンモニア水16部を加え、攪拌下で脱イオン水974部を徐々に加えて固形分20%の水分分散液2を得た。この水分分散液2の平均粒子径は0.4μmであり、分布はシャープであった。

【0035】【実施例3】4つ口フラスコにトルエン500部を入れ80℃まで昇温し、参考例2で得られたビニル基含有塩素化ポリオレフィン溶液2 2,050部及びメタクリル酸n-ブチル223部、アクリル酸77部、アゾビス（バレロニトリル）12部の混合物をそれぞれ3時間かけて滴下し、滴下終了後1時間温度を保持した。その後、アゾビス（バレロニトリル）3部とトルエン30部の混合物を1時間かけて滴下し、1時間温度を保持した。その後ブチルセロソルブ1,500部を加え減圧下で80℃以下の温度で溶媒を1,900部留去した後冷却し、グラフト化合物3を得た。得られたグラフト化合物3の加熱残分は40.5%で、樹脂固形分の酸価は60.4であった。

【0036】上記グラフト化合物3 1,000部に29%アンモニア水25部を加え、攪拌下で脱イオン水1,000部を徐々に加えて固形分20%の水分分散液3

を得た。この水分分散液3の平均粒子径は0.2μmであり、分布はシャープであった。

【0037】【比較例】4つ口フラスコにスーパークロンSK-30 1,000部、トルエン426部を入れ80℃まで昇温し、アクリル酸n-ブチル200部、メタクリル酸i-ブチル435部、アクリル酸65部、ベンゾイルパーオキシド35部の混合物をそれぞれ3時間かけて滴下し、滴下終了後1時間温度を保持した。その後、ベンゾイルパーオキシド7部とトルエン70部の混合物を1時間かけて滴下し、1時間温度を保持した。以下、実施例1と同様に行い、水分分散液4を得た。この水分分散液4の平均粒子径は0.8μmであり、分布はブロードであった。

【0038】《試験方法》

塗板の作成：ポリプロピレン板にエアースプレーにより乾燥後の膜厚が15μmになる様に塗装し120℃で20分間焼付けて作成した。

初期付着性試験：塗板をカッターナイフにより1辺が1mmの100マスの基盤目に切りセロハンテープを貼り塗板に対して45°の角度で引き剥がした時に塗板に残存している基盤目の数を数え付着性を評価した（基盤目試験）。

耐水性試験：上記塗板を40℃の温水に10日間浸漬後、塗膜外観及び上記基盤目試験を行い、評価した。

耐ガソリン性：塗板をガソリンに120分間浸漬した後の塗膜外観を評価した。

以下に試験結果を表に示す。

【0039】

【表1】

表1

		実 施 例			比 較 例
		1	2	3	1
初期付着性		100	100	100	100
耐水性	外観	異常なし	異常なし	異常なし	フクレ
	付着	100	100	100	50
耐ガソリン性		異常なし	異常なし	異常なし	フクレ

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 悟
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内